

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : 2.107.711
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.)
②1 N° d'enregistrement national : 71.33264
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

①5 BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

②2 Date de dépôt 15 septembre 1971, à 16 h 19 mn.
Date de la décision de délivrance..... 10 avril 1972.
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 18 du 5-5-1972.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.) C 08 f 29/00//A 01 k 97/00; C 05 g 3/00;
C 08 f 3/00.

⑦1 Déposant : Société dite : KURARAY CO. LTD., résidant au Japon.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Cabinet Chereau & Cabinet Rodés réunis, Conseils en brevets d'invention,
107, boulevard Péreire, Paris (17).

⑤4 Procédé de préparation de polymères gélifiés d'alcool vinylique et nouveaux produits
ainsi obtenus.

⑦2 Invention de : Taisei Inoue.

③3 ③2 ③1 Priorité conventionnelle : Demandes de brevets déposées au Japon le 16 septembre 1970,
n. 81.410/1970 et le 26 mars 1971, n. 18.116/1971 au nom de la demanderesse.

La présente invention se rapporte à un procédé pour préparer des polymères gélifiés d'alcool vinylique, qui consiste à congeler une solution aqueuse d'un polymère d'alcool vinylique et ensuite à faire fondre la solution congelée. Ces polymères gélifiés d'alcool vinylique présentent une excellente résistance à l'eau, une excellente élasticité et une excellente flexibilité, ainsi qu'une excellente aptitude au traitement.

L'alcool polyvinylique gélifié présentant une résistance satisfaisante à l'eau a été préparé jusqu'à présent en ajoutant à de l'alcool polyvinylique un agent de réticulation d'alcool polyvinylique, tel qu'un sel métallique ou un aldéhyde réagissant avec l'alcool polyvinylique, et en soumettant le mélange résultant à une irradiation ou à un traitement thermique. Cependant, ces procédés de la technique antérieure sont soumis à de nombreux défauts, tels que, par exemple, les inconvénients économiques inhérents à l'utilisation exigée de post-traitements tels que l'addition d'adjuvants et/ou l'utilisation d'irradiation ou de traitement thermique. En outre, l'alcool polyvinylique gélifié résultant, bien qu'il présente une résistance satisfaisante à l'eau, présente également plusieurs propriétés physiques désavantageuses. Par exemple, il est généralement dur, manque d'élasticité et est difficile à traiter.

En conséquence, c'est un objet de la présente invention de surmonter les défauts décrits précédemment existant dans l'alcool polyvinylique gélifié, obtenu préalablement.

C'est un autre objet de la présente invention de prévoir des polymères d'alcool vinylique gélifié, présentant une excellente résistance à l'eau, une excellente élasticité et une excellente flexibilité, ainsi qu'une excellente aptitude au traitement.

Ces objets et d'autres encore sont atteints par la présente invention qui prévoit un procédé pour préparer des polymères d'alcool vinylique gélifié, consistant à congeler une solution aqueuse d'un polymère d'alcool vinylique en dessous d'environ -5°C et à faire fondre la solution congelée résultante pour obtenir un polymère gélifié d'alcool vinylique.

Selon la présente invention, l'alcool polyvinylique gélifié peut être préparé en formant une solution aqueuse d'alcool polyvinylique, en la coulant dans un moule de métal ou de matière plastique, par exemple, et puis en congelant la solution à l'intérieur du moule à des températures inférieures à environ -5°C , et

puis en fondant la solution congelée résultante en la laissant
reposer dans des conditions ambiantes de température et de pres-
sion, c'est-à-dire sous la pression atmosphérique et à la tempé-
rature ambiante ou dans l'eau à la température ambiante, en faisant
5 ainsi fondre la solution congelée.

La température du traitement de congélation influence for-
tement la résistance à l'eau, l'élasticité et la flexibilité de
l'alcool polyvinylique gélifié. Quand la température de congélation
est inférieure à environ -5°C , la solution aqueuse d'alcool poly-
10 vinylique est congelée et l'eau subsiste à l'intérieur de micelles
d'alcool polyvinylique cristallisé ou fortement orienté, si bien
qu'une résistance élevée à l'eau, une élasticité et une flexibili-
té élevées du gel et une excellente aptitude au travail sont ainsi
obtenues. Quand la température de congélation est supérieure à en-
15 viron -5°C , la solution aqueuse d'alcool polyvinylique n'est pas
congelée et on ne confère pas une résistance à l'eau à l'alcool
polyvinylique gélatineux. Pour obtenir la résistance à l'eau la
plus souhaitable, ainsi que la flexibilité et l'élasticité les plus
souhaitables, on emploie des températures de congélation inférieu-
20 res à environ -15°C , et, de préférence, comprises entre -15°C et
 -50°C .

La durée du traitement de congélation influence également
la résistance à l'eau, l'élasticité et la flexibilité de l'alcool
polyvinylique gélifié. Généralement, une période de congélation
25 d'environ 10 à environ 50 heures convient bien. Quand la période
de congélation est inférieure à 10 heures, on obtient une résistan-
ce à l'eau, une élasticité et une flexibilité insuffisantes. Quand
la période de congélation s'étend sur plus de 50 heures, on n'ob-
tient pas d'avantages supplémentaires.

30 Selon la présente invention, la solution congelée peut être
fondue et à nouveau congelée. Ce traitement répété rend plus com-
pacte la structure du gel et améliore la résistance à l'eau, l'élas-
ticité et la flexibilité.

Les polymères d'alcool vinylique employés dans la présente
35 invention comprennent des polymères vinyliques ayant des unités
d'alcool vinylique, par exemple le produit obtenu par hydrolyse par-
tielle ou complète d'ester polyvinylique, par exemple l'acétate de
polyvinyle, des copolymères d'alcool vinylique et d'autres monomè-
res copolymérisables avec l'alcool vinylique. N'importe quel type
40 de polymères d'alcool vinylique peut être employé tant que c'est un

polymère soluble dans l'eau. L'alcool polyvinylique ayant une teneur élevée en groupe hydroxyle dans la molécule fournit de l'alcool polyvinylique gélatineux présentant une résistance à l'eau augmentée. Par exemple, de l'alcool polyvinylique ayant 99,9 % en mole de groupes hydroxyles dans la molécule fournit un alcool polyvinylique gélatineux présentant une résistance à l'eau dans l'eau à 50°C. De l'alcool polyvinylique ayant moins de 90 % en mole de groupes hydroxyles peut fournir de l'alcool polyvinylique gélatineux à flexibilité élevée. Le degré de polymérisation de l'alcool polyvinylique employé exerce une influence plus forte sur l'aptitude au traitement du polymère gélatineux obtenu que sur les autres propriétés physiques. De l'alcool polyvinylique ayant un degré élevé de polymérisation ne peut pas être coulé de manière régulière dans un moule métallique, par suite de la viscosité excessivement élevée de sa solution aqueuse. Réciproquement, de l'alcool polyvinylique avec un degré trop faible de polymérisation est également peu convenable à manipuler par suite de sa viscosité extrêmement faible. Ainsi, un degré efficace de polymérisation est généralement compris entre environ 500 et 2.000.

La concentration de la solution aqueuse d'alcool polyvinylique exerce une influence sur la flexibilité de l'alcool polyvinylique gélifié. Ainsi, lorsqu'une solution aqueuse contenant moins de 5 % en poids d'alcool polyvinylique est utilisée, on obtient un alcool polyvinylique gélifié qui est extrêmement flexible et présente une dureté au duromètre Shore en dessous de 30° sans addition d'un plastifiant (la dureté au duromètre Shore est obtenue selon la norme industrielle japonaise JIS Z2246 en employant des machines d'expérimentation de dureté Shore selon JIS B7727). Lorsqu'on emploie une solution aqueuse contenant plus d'environ 10 % en poids d'alcool polyvinylique, on peut généralement obtenir de l'alcool polyvinylique gélatineux présentant une dureté au duromètre Shore supérieure à 50°. Généralement, des concentrations d'alcool polyvinylique dans la solution aqueuse allant d'environ 5 à environ 40 % en poids conviennent bien.

Dans la préparation des polymères d'alcool vinylique gélifiés selon la présente invention, on peut ajouter à leur solution aqueuse n'importe quel colorant désiré tel que des matières colorantes et des pigments, afin de leur conférer une coloration et analogues. Egalement, on peut aussi y ajouter, pour fournir le renforcement, des fibres et des textiles ou des étoffes non tissés.

Si on le désire, on peut aussi ajouter des produits de charge, des parfums, des agents désodorisants, des produits attirant le poisson, des engrais, des plastifiants et analogues.

La viscosité et la fluidité d'une solution aqueuse d'alcool polyvinylique peut être réglée sans modifier la quantité d'alcool polyvinylique présent en ajoutant des agents de gélification, tels que l'acide borique ou le borax, à la solution aqueuse d'alcool polyvinylique.

Le tableau ci-dessous illustre des propriétés physiques typiques de polymères d'alcool vinylique gélifiés obtenus selon la présente invention. Une comparaison avec un contrôle dans lequel la solution aqueuse a été séchée pendant 4 heures à 80°C est également fournie.

		<u>TABLEAU</u>			
		<u>Contrôle</u>	<u>Exemple 1</u>	<u>Exemple 2</u>	<u>Exemple 3</u>
15	<u>Conditions pour le traitement :</u>				
	- Type de moule	Coulée	Coulée	Coulée	Coulée
20	- Groupe hydroxyle dans l'alcool polyvinylique (% en mole)	89,0	89,0	99,9	80,5
	- Degré de polymérisation	1.750	1.750	1.730	500
	- Concentration d'alcool polyvinylique (% en poids)	10	10	7	15
25	- Température (°C) pour la congélation	Séché pendant 4 heures à 80°C	-30	-40	-10
	- Temps pour la congélation (heures)		24	24	15
<u>Données physiques :</u>					
30	- Solubilité dans l'eau (30°C) (% en poids)	97,0	0	0	0,2
	- Solubilité dans l'eau (50°C) (% en poids)	100,0	0,4	0	13,5
	- Dureté au duromètre Shore	97	40	44	31
35	- Allongement à la rupture (%)	115	556	510	682
	- Résilience (%)	2,1	41,0	42,0	49,5

Lorsque des globules de polymères d'alcool vinylique gélifiés sont souhaités, ils peuvent être préparés selon la présente invention en remplissant de manière compacte un moule métallique ou en matière plastique globulaire, qui est adapté pour être scellé

- par une solution aqueuse d'un polymère d'alcool vinylique. Généralement, on exige des techniques de remplissage sous vide. Ces techniques peuvent quelquefois être ennuyeuses. En conséquence, le procédé suivant est considéré comme convenable pour obtenir convenablement des globules de polymère d'alcool vinylique gélatineux.
- 5 Par addition d'une solution aqueuse d'alcool polyvinylique à un liquide qui n'est pas un solvant pour l'alcool polyvinylique et est sensiblement incompatible avec l'eau, la solution aqueuse d'alcool polyvinylique prend une forme globulaire. Le mélange résultant
- 10 est congelé à des températures inférieures à environ -5°C , et puis la masse congelée est amenée à la température ambiante dans les conditions ambiantes, ou placée dans l'eau à la température ambiante, pour laisser la glace fondre afin de fournir des polymères d'alcool vinylique gélifiés globulaires.
- 15 Les liquides non solvants employés ici comprennent des huiles végétales telles que l'huile de ricin, l'huile de soja, l'huile de sésame et analogues, des huiles minérales telles que le kérosène, l'essence ou l'huile de machine, des huiles de poisson ou des huiles animales telles que l'huile de calmar, l'huile de maquereau,
- 20 l'huile de brochet, l'huile de sardine, l'huile de saindou et analogues, et des solvants organiques tels que le toluène, le trichloréthylène, une paraffine liquide et analogues. La densité de ces liquides non solvants doit être égale ou inférieure à celle de la solution aqueuse d'alcool polyvinylique.
- 25 La solution aqueuse d'alcool polyvinylique est de préférence ajoutée au liquide non solvant par intermittence en quantité fixe et, de ce fait, on peut obtenir de nombreuses globules du polymère gélatineux. Tout récipient ayant une forme plane peut être utilisé pour contenir le liquide non solvant et former les polymères
- 30 d'alcool vinylique gélifiés globulaires par addition de la solution aqueuse à un polymère d'alcool vinylique.
- Pour obtenir des polymères gélifiés ayant une forme très proche d'un globe vrai, on considère cependant qu'il est préférable d'employer un récipient tel que celui présenté dans le dessin. Le
- 35 dessin est une vue en élévation d'un récipient en coupe transversale. En se référant maintenant au dessin, le récipient 10 est formé d'une paroi continue 12 ayant plusieurs creux concaves semi-globulaires 14 dans la surface supérieure de son fond. Le récipient 10 est rempli du liquide non solvant 16 et une solution aqueuse d'alcool polyvinylique est ajoutée goutte à goutte, en quantité fixe,
- 40

dans les creux concaves 14 au fond du récipient 10 et, de ce fait, on peut obtenir des globules 18 d'alcool polyvinylique gélifié, présentant une forme très proche d'un globe vrai. Dans la préparation de ces globules, on considère qu'il est préférable d'ajouter la solution aqueuse d'alcool polyvinylique au liquide non solvant avec aussi peu de perturbations que possible. Ainsi, on considère qu'il est préférable d'éviter de donner toute vibration, tout tremblement ou toute agitation au contenu du récipient. La dimension du polymère gélifié globulaire est déterminée selon les quantités spécifiques de la solution aqueuse d'alcool polyvinylique ajoutée et la dimension des creux concaves semi-globulaires 14 dans le fond du récipient 10. Quand la quantité d'alcool polyvinylique ajoutée et la dimension des creux concaves sont grandes, on peut obtenir des polymères gélifiés ayant de grands diamètres. Cependant, si on le désire, en réglant convenablement la quantité d'alcool polyvinylique ajoutée ou en utilisant un récipient ayant des creux concaves plus petits, on peut obtenir des globules de plus faible diamètre. Pour obtenir une dimension uniforme des polymères gélifiés, la quantité de solution aqueuse d'alcool polyvinylique à ajouter doit toujours être constante.

Diverses dimensions de polymères gélifiés globulaires peuvent être obtenues selon la présente invention. En général, les globules sont formés suivant des diamètres allant d'environ 2 à environ 10 mm.

La quantité du liquide non solvant employée est de préférence réglée pour que la matière globulaire formée à partir de la solution aqueuse d'alcool polyvinylique soit formée sous la surface du liquide non solvant quand la solution aqueuse d'alcool polyvinylique est ajoutée au récipient contenant le liquide non solvant.

Les polymères gélifiés d'alcool polyvinylique obtenus selon la présente invention et les polymères gélifiés globulaires peuvent être utilisés, par exemple, comme supports d'appâts pour la pêche ou pour l'utilisation lors de pêches ou comme supports d'agents désodorisants, d'engrais et analogues.

En général, on a employé jusqu'à présent, comme appâts pour la pêche, de la sèche crue, du maquereau cru, du brochet cru, des sardines crues et analogues ; cependant, l'alimentation en poissons de ce genre devient insuffisante pour l'utilisation comme appâts. Pour compenser ceci, on a fait précédemment des essais pour employer de l'éponge de matière plastique ou des résines thermoplastiques

molles c mme appâts pour la pêche ; cependant, ces produits se sont révélés inefficaces parce que l'éponge et la résine thermoplastique molle étaient si hydrophobes qu'ils n'attiraient pas les poissons.

5 En employant l'alcool polyvinylique gélatineux, selon la présente invention, on peut obtenir un appât pour la pêche qui est hydrophile et dont le rapport entre la teneur en eau et la teneur en solide est semblable à celui d'un appât cru. En outre, la flexibilité et la mollesse de l'alcool polyvinylique gélatineux sont
10 également semblables à ceux d'un appât cru, d'où il résulte que l'appât pour la pêche ainsi obtenu attire beaucoup le poisson. En outre, les hameçons sont maintenus de manière stable à l'intérieur de l'appât pour la pêche. De plus, la stabilité et la résistance à l'eau de l'appât pour la pêche ainsi obtenu sont très satisfaisantes.
15 tes.

L'appât pour la pêche selon la présente invention peut être préparé en formant un mélange aqueux d'alcool polyvinylique et d'un produit attirant le poisson et en déversant le mélange résultant dans un moule de métal ou de matière plastique, puis en congelant
20 ce mélange à des températures inférieures à environ -5°C et puis en dégelant ou en fondant le mélange congelé dans l'air ou dans l'eau à la température ambiante, pour faire fondre la glace qui s'est formée.

Les produits attirant le poisson à utiliser dans la présente invention sont généralement des poudres de poisson, du poisson haché fin, de l'huile de poisson telle que de l'huile de sèche et du poisson non frais ainsi que du poisson à coquillage. Ces produits peuvent de préférence être ajoutés à la solution d'alcool polyvinylique, en quantité allant d'environ 30 à environ 200 % en poids
25 par rapport à la solution. Egalement, le produit attirant le poisson peut être formé d'épices synthétiques ayant une odeur semblable à celle de la viande de poisson, de l'huile de poisson, du poisson non frais ou du poisson à coquillage. La quantité d'épices synthétiques à ajouter n'est pas considérée comme critique et peut varier
30 largement.
35

Lorsqu'on désire un appât coloré pour la pêche, on peut ajouter au mélange aqueux d'alcool polyvinylique et de produit attirant le poisson n'importe quel colorant, t l qu'une matière colorante ou un pigment. Lorsque cela est nécessaire ou souhaité, on
40 peut aussi ajouter des produits de charge, des plastifiants et d'au-

tres additifs.

Les exemples suivants illustrent mieux la présente invention. Sauf indication contraire, tous les pourcentages et toutes les parties sont en poids.

5

EXEMPLE 1

Dans 100 parties d'une solution aqueuse à 10 % en poids d'alcool polyvinylique (degré de polymérisation 1.730, degré de saponification 99,9 % en mole), on a ajouté 6 parties de farine de poisson, 2 parties de matière fermentée à base d'huile de poisson, 3 parties de poudre d'aluminium en écaille et 0,5 partie de pigment bleu. Le mélange résultant a été dispersé uniformément et déversé dans un moule métallique semblable à la forme du poisson dit *Engraulis japonica*. Le moule a été scellé et le mélange congelé à -30°C pendant 24 heures. Ensuite, le moule a été placé dans l'eau maintenue à 30°C pendant 2 heures pour faire fondre la glace. Le moule a été alors ouvert et l'alcool polyvinylique gélifié moulé et fixé sous la forme d'un poisson a été retiré. L'alcool polyvinylique gélifié présentait un aspect très semblable à un poisson vivant. Il présentait également une excellente élasticité et une excellente flexibilité. Lorsqu'on l'a plongé dans une solution aqueuse saline à 3 % à 30°C pendant 72 heures, on a confirmé une excellente résistance à l'eau du polymère gélifié. On n'a pas observé de déformation ou de désintégration. L'hameçon a été maintenu à l'intérieur du polymère gélifié d'une manière stable. La rétention du produit attirant le poisson à l'intérieur du polymère gélifié durant cette période de temps était également satisfaisante.

Ainsi, cet exemple montre bien que les polymères gélifiés selon la présente invention sont utiles comme appâts artificiels pour les thons, tels que les espèces thon et bonite.

30

EXEMPLE 2

Deux parties de produit connu sous la marque déposée Evapon (marque de la société dite Taisho Pharmaceutical Co., Ltd. désignant un agent désodorisant) ont été ajoutées à 100 parties d'une solution aqueuse à 13 % en poids d'alcool polyvinylique (degré de polymérisation 550, degré de saponification 88 % en mole) contenant 5 % en mole de groupes carboxyles. Le mélange résultant a été coulé dans un moule métallique ayant une épaisseur de 5 mm, une largeur de 10 mm et une longueur de 50 mm. Le moule a été scellé et le mélange contenu dedans a été congelé à -10°C pendant 8 heures.

40

Ensuite, 1 moule métallique contenant le mélange congelé a été laissé au repos sous la pression atmosphérique et à la température ambiante pour faire fondre la glace qui s'était formée. Puis, le polymère gélifié a été retiré du moule.

- 5 L'alcool polyvinylique gélifié présentait une excellente flexibilité et une dureté au duromètre Shore de 38°. La durée de l'odeur émanant du polymère gélifié a été déterminée en mettant en suspension le polymère gélifié dans un bain d'eau contrôlée de manière thermostatique à 20°C. L'odeur durait pendant environ 10
10 jours. D'autre part, lorsque 0,05 gramme d'un agent désodorisant identique a été ajouté à un bain d'eau contrôlé de manière thermostatique dans des conditions identiques, l'odeur ne durant que pendant 24 heures.

- Cet exemple illustre bien l'utilisation avantageuse de l'
15 alcool polyvinylique gélifié de la présente invention comme support pour des agents désodorisants.

EXEMPLE 3

- Dans 100 parties d'une solution aqueuse à 10 % en poids de l'alcool polyvinylique (degré de polymérisation 1.750, degré de
20 saponification 99 % en mole), on a ajouté 5 parties du produit connu sous la marque déposée Sunekis (marque déposée de la société dite Sunekis Co., Ltd. désignant un agent attirant le poisson), 5 parties de jus d'oeufs de saumon et 0,1 partie de matière colorante jaune. Le mélange résultant a été agité pour effectuer une dis-
25 persion uniforme. 0,5 gramme du mélange indiqué ci-dessus a été ajouté goutte à goutte dans un creux concave 14 dans le fond du récipient 10 présenté sur le dessin. Le récipient avait une profondeur de 2 cm et un diamètre de 12 cm, le diamètre des creux concaves dans le fond du récipient étant de 1 cm. Les creux concaves
30 ont été remplis d'huile de calmar jusqu'à une profondeur de 1 cm. Par addition de la solution aqueuse d'alcool polyvinylique, l'alcool polyvinylique est devenu globulaire.

- Le récipient contenant les globules d'alcool polyvinylique a été congelé à -20°C dans un congélateur pendant 24 heures et puis
35 il a été alors sorti dans l'atmosphère pour faire fondre la glace dans des conditions ambiantes. L'alcool polyvinylique gélifié avait un diamètre d'environ 9 mm et a été recouvert par filtration.

- Le polymère gélifié ainsi obtenu avait un aspect et un toucher très semblables à ceux des oeufs de saumon. L'hameçon a été
40 maintenu de manière stable à l'intérieur d'un globule et la rét n-

tion de l'appât dans l'eau était meilleure que celle des sardines naturelles. Ainsi, l'appât synthétique peut être avantageusement employé pour la pêche.

EXEMPLE 4

5 Dans 100 parties d'une solution aqueuse à 13 % en poids d'alcool polyvinylique (degré de polymérisation 550, degré de saponification 88 % en mole), contenant 5 % en mole de groupes carboxyles, on a ajouté 2 parties du produit connu sous la marque déposée Evapon (marque déposée de la société dite Taisho Pharmaceutical Co., Ltd. désignant un agent désodorisant), et le mélange
10 résultant a été mélangé pour effectuer une dispersion uniforme. Des parties de 1 gramme du mélange ont été ajoutées goutte à goutte dans les creux concaves dans le fond d'un récipient tel que présenté sur le dessin, ce récipient ayant une profondeur de 2 cm et
15 un diamètre de 12 cm, les creux concaves dans le fond du récipient ayant un diamètre de 1,2 cm. Le récipient a été rempli de toluène. Le mélange ajouté a rempli les creux jusqu'à une profondeur de 1,5 cm. De cette manière, des globules d'alcool polyvinylique ont été formés dans le toluène.

20 Le récipient contenant les globules a été congelé à -10°C pendant 10 heures et puis il a été placé à la température ambiante et sous la pression atmosphérique et, de ce fait, la glace a fondu. Les globules d'alcool polyvinylique gélifié contenant l'agent désodorisant avaient un diamètre d'environ 12 mm et ont été
25 récupérés par filtration.

Pour déterminer la durée de la rétention d'odeur, 3 grammes du polymère gélifié ont été placés dans un sac en étoffe et suspendus dans un bain d'eau contrôlé de manière thermostatique à 20°C. De cette manière, on a trouvé que l'odeur continuait pendant
30 8 jours. Par comparaison, 0,06 gramme de l'agent désodorisant dit Evapon a été ajouté à un bain d'eau contrôlé de manière thermostatique, ayant le même volume et la même température, et on a trouvé que l'odeur continuait seulement pendant 24 heures.

Cet exemple illustre bien que l'alcool polyvinylique gélifié globulaire obtenu par la présente invention est utile comme
35 support pour des agents désodorisants.

EXEMPLE 5

Dans 100 parties d'une solution aqueuse à 10 % en poids d'alcool polyvinylique (degré de polymérisation 1.400, degré de saponification 90 % en mole), on ajoute 10 parties du produit connu
40

sous la marque déposée Family (marque déposée de la société dite Mitsubishi Chemical Industries, Ltd, désignant un engrais chimique complexe). La solution a été placée dans un récipient métallique ayant une profondeur de 3 cm, une largeur de 15 cm et une longueur de 20 cm. La solution a été congelée dans le récipient à -25°C pendant 24 heures et elle a été alors placée sous la pression atmosphérique et à la température ambiante pour faire fondre la glace qui s'était formée. L'alcool polyvinylique gélifié résultant a été placé dans un sac en toile et suspendu dans l'eau de la mer autour d'un filet pour la culture du varech comestible. L'engrais contenu dans le polymère gélifié s'est peu à peu dissous dans l'eau de la mer et a été utilisé efficacement pour la culture du varech comestible.

EXEMPLE 6

Dans 100 parties d'une solution aqueuse à 10 % en poids d'alcool polyvinylique (degré de polymérisation 1.730, teneur en groupe hydroxyle 99,9 % en mole), on a ajouté 8 parties de fibres courtes (fibres de rayonne ayant une longueur de 16 mm), 6 parties de farine de poisson, 2 parties de matière fermentée à base d'huile de poisson, 3 parties de poudre d'aluminium en écaille et 0,5 partie de pigment bleu, et le mélange résultant a été mélangé pour effectuer une dispersion uniforme. Le mélange résultant a été coulé sous une forme de poisson dans un moule métallique ressemblant à la forme du poisson dit *Englaulis japonica*. Le moule a été scellé et son contenu congelé à -30°C pendant 20 heures. Ensuite, le moule a été placé dans l'eau maintenue à 30°C pendant 2 heures pour permettre aux parties congelées de dégeler. Puis, le moule a été ouvert et l'alcool polyvinylique gélifié a été retiré. L'alcool polyvinylique gélifié tel que retiré a été moulé et fixé sous la forme d'un poisson. L'alcool polyvinylique gélifié présentait un aspect ressemblant à celui d'un poisson vivant et présentait également une excellente élasticité et une excellente flexibilité. Le polymère moulé a été plongé dans une solution saline à 3 % pendant 72 heures à 30°C et, de ce fait, on a noté une excellente résistance à l'eau sans déformation ni désintégration. L'hameçon a été retenu de manière satisfaisante à l'intérieur du polymère gélifié et la durée de la rétention du produit attirant le poisson a été trouvée satisfaisante. On a trouvé que l'appât résultant pour la pêche était utile comme appât artificiel pour le thon et la bonite à la place d'appât vivant connu.

EXEMPLE 7

Dans 100 parties d'une solution aqueuse à 10 % en poids d'alcool polyvinylique (degré de polymérisation 1.730, teneur en groupe hydroxyle 99,9 % en mole), on a ajouté 6 parties de farine
5 de poisson, 2 parties de matière fermentée à base d'huile de poisson, 3 parties de poudre d'aluminium en écaille et 0,5 partie de pigment bleu. Le mélange résultant a été mélangé pour effectuer une dispersion uniforme et a été coulé sous forme d'un moule métallique en forme de poisson ressemblant à l'Englaulis japonica. Le
10 polymère a été renforcé par l'addition d'une fibre non tissée, constituée par le produit connu sous la marque déposée Vinylon (marque de la société dite Kuraray Co., Ltd. désignant des fibres d'alcool polyvinylique). Le moule a été scellé et son contenu a été congelé à -30°C pendant 24 heures. Ensuite, le moule a été placé dans l'eau
15 maintenue à 30°C pendant 2 heures pour permettre le dégel des parties congelées du mélange de polymère. Puis, le moule a été ouvert et l'alcool polyvinylique gélifié qui a été moulé et fixé sous forme d'un poisson a été retiré.

L'alcool polyvinylique gélifié présentait un aspect ressemblant à celui d'un poisson vivant et présentait aussi une excellente flexibilité et une excellente élasticité. Le polymère gélifié a été plongé dans une solution saline à 3 % à 30°C pendant 72 heures et, durant ce temps, on a observé une excellente résistance à l'eau sans qu'il n'y ait de déformation ou de désintégration qu'on puisse
25 observer. L'hameçon a été retenu de manière stable à l'intérieur du polymère gélifié et on a trouvé que la durée de rétention des produits attirant le poisson était satisfaisante. On a trouvé que l'appât artificiel préparé comme on l'a décrit ci-dessus était utile pour attraper du thon et de la bonite, à la place d'appât vivant
30 connu.

EXEMPLE 8

Dans 100 parties d'une solution à 10 % en poids d'alcool polyvinylique (ayant un degré de polymérisation de 1.730 et une teneur en groupe hydroxyle de 99,9 % en mole), on a ajouté 10 parties
35 de farine de poisson, 2 parties d'huile de poisson fermentée, 3 parties de poudre d'aluminium en écaille et 0,5 partie de pigment bleu. Le mélange résultant a été dispersé de manière homogène et puis déversé dans un moule et scellé. Le moule a été alors maintenu à -30°C pendant 24 heures et puis transféré dans l'eau maintenue à
40 30°C. Après deux heures, le moule a été ouvert, et le gel moulé a

été retiré et transformé en tranches de dimension appropriée.

La substance du genre gel présentait une élasticité et une flexibilité semblables à celle d'un appât cru pour la pêche et était si résistante à l'eau que le gel n'était pas modifié ou brisé, même après 72 heures d'immersion dans une solution de sel à 3 % à 30°C. En outre, on a trouvé que les hameçons pour la pêche étaient maintenus de manière très stable à l'intérieur du gel et que le gel était efficace comme appât pour la pêche pendant une longue période de temps. On a trouvé que l'appât artificiel était efficace comme appât sur des haussières pour la pêche avec des lignes et des hameçons pour le thon et la bonite, à la place d'appât cru pour la pêche.

EXEMPLE 9

Dans 100 parties d'une solution aqueuse à 13 % en poids d'alcool polyvinylique (ayant un degré de polymérisation de 550, une teneur en groupe hydroxyle de 88 % en mole et une teneur en groupe carboxyle de 5 % en mole), on a ajouté 10 parties de poudre de poisson constituée de sardine, de maquereau et de brochet. Cette poudre de poisson a été dispersée dans la solution. Le mélange résultant a été déversé dans un moule du type décrit dans l'exemple 8. Le moule a été alors scellé et maintenu à -10°C pendant 8 heures. Ensuite, le moule a été transféré dans l'air maintenu à la température ambiante et on a alors récupéré le gel à partir du moule.

Le gel d'alcool polyvinylique ainsi obtenu présentait une excellente flexibilité et une dureté au duromètre Shore de 38°. Le gel a été mis en suspension dans l'eau maintenue à 20°C pour vérifier l'aptitude à la durée de l'odeur de poisson. Elle durait environ pendant 8 jours. On a trouvé que le gel était efficace comme appât sur des haussières de pêche avec des lignes et des hameçons pour le pagel et le thon.

EXEMPLE 10

En employant le mode opératoire décrit dans l'exemple 8 et en ajoutant 25 parties d'huile de calmar comme produit attirant le poisson, on a obtenu un appât pour la pêche, formé d'alcool polyvinylique gélifié. L'appât pour la pêche a été trouvé efficace comme appât sur des haussières de pêche avec des lignes et des hameçons pour le thon, la bonite, le pagel, le goujon de mer et le lieu.

EXEMPLE 11

Dans 100 parties d'une solution aqueuse à 10 % en poids d'alcool polyvinylique (degré de polymérisation 1.730, degré de saponification 98 % en mole), on a ajouté 15 parties de maquereau hâché fin, 10 parties d'argile formée de kaolinite et 0,2 partie de matière colorante rouge, le mélange résultant a été mélangé pour effectuer une dispersion uniforme et puis déversé dans un moule métallique (profondeur 2 cm x largeur 2,5 cm x longueur 20 cm). Le récipient a été scellé et son contenu a été congelé à -25°C pendant 24 heures. Le récipient a été alors placé sous la pression atmosphérique à la température ambiante pour permettre à la matière congelée de dégeler. On a trouvé que le polymère gélifié ainsi obtenu était efficace comme appât dans des paniers à crabes.

EXEMPLE 12

Dans 100 parties d'une solution aqueuse à 10 % en poids d'alcool polyvinylique, on a ajouté 10 parties de maquereau et de brochet hâchés fins et le mélange résultant a été mélangé pour effectuer une dispersion uniforme. Le mélange résultant a été alors déversé dans un récipient métallique (profondeur 1,3 cm x largeur 2,5 cm x longueur 23 cm), le récipient a été scellé et son contenu a été congelé à -25°C pendant 24 heures. Ensuite, le récipient a été placé sous la pression atmosphérique à la température ambiante pour permettre le dégel de son contenu congelé. On a trouvé que l'alcool polyvinylique gélifié qui a été récupéré est efficace comme appât sur les haussières pour la pêche avec des lignes et des hameçons pour le thon et la bonite.

Bien que des matériaux et des conditions spécifiques aient été présentés dans les procédés indiqués ci-dessus, à titre d'exemples pour fabriquer et utiliser les polymères d'alcool vinylique gélifiés selon la présente invention, ils ne sont donnés qu'à titre d'illustration de la présente invention. Divers autres polymères d'alcool vinylique, divers autres produits attirant le poisson, divers autres additifs et procédés tels que ceux indiqués ci-dessus peuvent être substitués dans les exemples, en fournissant des résultats semblables.

La présente invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation qui viennent d'être décrits, elle est au contraire susceptible de variantes et de modifications qui apparaîtront à l'homme de l'art.

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé de préparation de polymères d'alcool vinylique gélifiés, caractérisé en ce qu'il consiste à congeler une solution aqueuse d'un polymère d'alcool vinylique en dessous d'environ -5°C,
5 et à faire fondre la solution congelée résultante pour obtenir un polymère d'alcool vinylique gélifié.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse est congelée à des températures inférieures à environ -15°C.
- 10 3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse est congelée à des températures allant de -15°C à -50°C.
- 4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse est congelée pendant une période de temps
15 allant d'environ 10 à environ 50 heures.
- 5 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'après que la solution congelée ait été fondue, elle est à nouveau au moins une fois congelée et puis fondue.
- 20 6 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère d'alcool vinylique est de l'alcool polyvinylique.
- 7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le degré de polymérisation de l'alcool polyvinylique est compris entre environ 500 et 2.000.
- 25 8 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration du polymère d'alcool vinylique dans la solution aqueuse va d'environ 5 à environ 40 % en poids.
- 9 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse contient en outre un colorant.
- 30 10 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse contient, en outre, des fibres renforçantes ou du tissu renforçant.
- 11 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse contient, en outre, un agent désodorisant.
- 12 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce
35 que la solution aqueuse contient, en outre, un produit attirant le poisson.
- 13 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse contient, en outre, un engrais.
- 40 14 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la viscosité de la solution aqueuse est réglée par addition d'un

agent de gélification.

15 - Procédé de préparation de globules de polymères d'alcool vinylique gélifiés, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter par intermittence une solution aqueuse d'un polymère d'alcool vinylique à un liquide non solvant pour le polymère d'alcool vinylique, qui est sensiblement incompatible avec l'eau, ce liquide non solvant présentant une densité qui est égale ou inférieure à celle de la solution aqueuse du polymère d'alcool vinylique, et, de ce fait, la solution aqueuse de ce polymère prend une forme globulaire, à congeler ces globules de polymère d'alcool vinylique dans ce liquide non solvant, à des températures inférieures à environ -5°C, et à faire fondre le mélange congelé résultant pour obtenir des globules de polymère d'alcool vinylique gélifié.

16 - Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le liquide non solvant est un membre choisi dans le groupe se composant d'huiles végétales, d'huiles minérales, d'huiles de poisson, d'huiles animales et de solvants organiques.

17 - Procédé de préparation d'appâts pour la pêche, caractérisé en ce qu'il consiste à mélanger un produit attirant le poisson avec une solution aqueuse d'un polymère d'alcool vinylique, à congeler le mélange résultant à des températures inférieures à environ -5°C et puis à faire fondre le mélange congelé.

18 - Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le produit attirant le poisson est mélangé avec la solution de polymère d'alcool vinylique en quantité allant d'environ 30 à environ 200 % en poids par rapport à la solution.

19 - A titre de produits industriels nouveaux :

- (a) polymères d'alcool vinylique gélifiés produits par le procédé selon la revendication 1,
- 30 (b) globules de polymères d'alcool vinylique gélifiés produits par le procédé selon la revendication 15,
- (c) compositions d'appât pour la pêche comprenant un polymère d'alcool vinylique gélifié contenant un produit attirant le poisson, produites par le procédé selon la revendication 18,
- 35 (d) appâts pour la pêche selon (c), renfermant un colorant,
- (e) désodorisants comprenant un polymère d'alcool vinylique gélifié produit par le procédé de la revendication 1, contenant un désodorisant,
- 40 (f) engrais à libération prolongée comprenant un polymère d'alcool vinylique gélifié produit par le procédé selon la revendication 1, renfermant un engrais.

71 33264

PL.UNIQUE

2107711

